

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年11月27日

出願番号
Application Number:

特願2000-359979

出願人
Applicant(s):

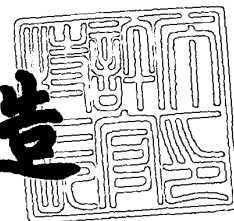
東洋紡績株式会社
小松精練株式会社
日本エクスラン工業株式会社

JCS21 U.S. PTO
09/991739
11/26/01

2001年11月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3096471

【書類名】 特許願

【整理番号】 27957

【提出日】 平成12年11月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D06M 15/19

【発明の名称】 透湿性防水布帛

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社
本社内

【氏名】 西本 晃

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社
本社内

【氏名】 清水 憲治

【発明者】

【住所又は居所】 石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地 小松精練株式会
社内

【氏名】 嶋野 泰尚

【発明者】

【住所又は居所】 石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地 小松精練株式会
社内

【氏名】 ▲高▼木 泰治

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市金岡東町3丁目3番1号 日本エクスラン
工業株式会社 西大寺工場内

【氏名】 西田 良祐

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000184687

【住所又は居所】 石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地

【氏名又は名称】 小松精練株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004053

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

【氏名又は名称】 日本エクスラン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709955

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透湿性防水布帛

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 布帛の片面に無孔質のウレタン樹脂膜からなる透湿性樹脂層を形成させた透湿性防水布帛において、

前記透湿性樹脂層上に、

30℃、相対湿度90%での吸湿率が40%以上の親水性ウレタン樹脂を主成分とし、高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子を含有する表面保護樹脂を乾燥質量で0.5～10g/m²塗布したものであることを特徴とする透湿性防水布帛。

【請求項 2】 前記高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子が、アクリロニトリル系重合体にヒドラジン系化合物処理により架橋構造を導入したアクリロニトリル系架橋重合体のニトリル基を加水分解により塩型カルボキシル基に化学変換せしめたものであって、該塩型カルボキシル基を1.0mmol/g以上有するものである請求項 1 に記載の透湿性防水布帛。

【請求項 3】 前記高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子が、2以上の重合性ビニル基を有する化合物を共重合成分として架橋構造を導入したアクリロニトリル系架橋重合体のニトリル基を加水分解により塩型カルボキシル基に化学変換せしめたものであって、該塩型カルボキシル基を1.0mmol/g以上有するものである請求項 1 に記載の透湿性防水布帛。

【請求項 4】 10℃、相対湿度50%の測定環境において、下記2条件下に発汗シミュレーション装置で測定した各湿度 H_0 、 H_s の湿度差 ΔH が3%RH以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の透湿性防水布帛。

ここで

H_s ：布帛の片面に透湿性樹脂層を形成させ、さらに上記表面保護樹脂を塗布した上記透湿性防水布帛を用いたときの表面保護樹脂塗布側の湿度（%RH），

H_0 ：布帛の片面に透湿性樹脂層を形成させた透湿性防水布帛を用いたときの透湿性樹脂層側の湿度（%RH）

である。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた耐水度と透湿性を有すると共に、表面の耐摩擦性が良好であり、さらに衣服とした場合に発汗によって衣服内側の湿度が上昇した時の放汗処理能力に優れた透湿性防水布帛に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来から透湿性防水布帛を得る方法としては、繊維材料からなる織物や編物などの布帛上に直接ウレタン樹脂溶液を塗布し、これを乾燥して無孔膜の透湿性樹脂層を形成するコーティング法や、離型紙の上にウレタン樹脂製の無孔膜を形成させ、その上に接着層としてウレタン樹脂を塗布・乾燥し、さらにその上に布帛を重ねて熱圧着するラミネート法が知られている。

【0 0 0 3】

このような透湿性防水布帛は、透湿性樹脂層を内側（人体側）にして衣服などに利用されるが、着用した際や、洗濯の際などに起こるこすれによって透湿性樹脂層が損傷するのを防止するため、該透湿性樹脂層の表面にウレタン樹脂を主成分とする樹脂被膜を形成させることも行われている。

【0 0 0 4】

ところで、こうした透湿性防水布帛において、快適性の指標となる透湿性は、一定条件下で布帛を通過する水分量を測定するいわば定常状態での測定法であり、発汗によって衣服内側（人体側）の湿度が異常に上昇し、不快な状態になった場合の対応については考慮されていない。通常の運動状態を想定すると、ほとんどの場合運動量は刻々変化するため、運動に伴う発汗も併せて変化するのが普通である。このため、従来の透湿性防水布帛では、比較的軽度の運動状態では快適性を保てるものであっても、発汗量が急増した場合には蒸れを感じて不快となる欠点を有していた。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解決すべくなされたものであり、その目的は、優れた耐水度と透湿性を有すると共に、表面の耐摩擦性が良好であり、さらに衣服とした場合に発汗によって衣服内側の湿度が急上昇した時の放汗処理能力に優れた透湿性防水布帛を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成し得た本発明の透湿性防水布帛とは、布帛の片面に無孔質のウレタン樹脂膜からなる透湿性樹脂層を形成させた透湿性防水布帛において、

前記透湿性樹脂層上に、

30℃、相対湿度90%での吸湿率が40%以上の親水性ウレタン樹脂を主成分とし、高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子を含有する表面保護樹脂を乾燥質量で0.5～10g/m²塗布したものであるところに要旨を有する。

【0007】

上記有機微粒子としては、アクリロニトリル系重合体にヒドラジン系化合物処理により架橋構造を導入したアクリロニトリル系架橋重合体、あるいは2以上の重合性ビニル基を有する化合物を共重合成分として架橋構造を導入したアクリロニトリル系架橋重合体のニトリル基を加水分解により塩型カルボキシル基に化学変換せしめたものであって、該塩型カルボキシル基を1.0mmol/g以上有するものであることが好ましい。

【0008】

このような本発明の透湿性防水布帛では、これにより製造した衣服において、発汗時に衣服内側（人体側）の湿度を低減できるものであることが好ましく、10℃、相対湿度50%の測定環境において、下記に示す発汗シミュレーション装置によって測定した下式（1）で表される湿度差ΔHが3%RH以上であることが推奨される。

$$\Delta H = H_0 - H_s \quad \cdots (1)$$

ここで、

H_s : 布帛の片面に透湿性樹脂層を形成させ、さらに上記表面保護樹脂を塗布した上記透湿性防水布帛を用いたときの表面保護樹脂塗布側の湿度（% R H）,

H_0 : 布帛の片面に透湿性樹脂層を形成させた透湿性防水布帛を用いたときの透湿性樹脂層側の湿度（% R H）

である。また、発汗シミュレーション装置および測定条件は以下の通りである。

【 0 0 0 9 】

発汗シミュレーション装置：

発汗孔を有する基体および産熱体からなる産熱発汗機構、発汗孔に水を供給するための送水機構、産熱体の温度を制御する産熱制御機構、温湿度センサー、から構成される。基体は黄銅製で面積 120 cm^2 であり、発汗孔が6個設けられており、面状ヒーターからなる産熱体により一定温度に制御される。送水機構にはチューブポンプを用いて一定水量を基体の発汗孔に送り出す。基体表面に厚み $0.1\text{ mm} \sim 0.6\text{ mm}$ のポリエステルマルチフィラメント織物からなる模擬皮膚を貼り付けることによって発汗孔から吐出された水を基体表面に広げ、発汗状態を作り出す。本基体の周囲には高さ 1 cm の外枠が設けられており、試料（布帛）を基体から 1 cm 離れた位置にセットできる。温湿度センサーは基体と試料（布帛）との間の空間に設置され、基体が発汗状態の時の「基体と試料と外枠で囲まれた空間」の湿度を測定する。

【 0 0 1 0 】

基体条件：

基体温度 37°C 、発汗量 $270\text{ (g/m}^2\text{) / hr}$ である。

【 0 0 1 1 】

測定法：

布帛の片面に透湿性樹脂層を設けたもの（および表面保護樹脂を塗布したもの）を測定試料として用いる。測定試料の透湿性樹脂層側（表面保護樹脂塗布側）にポリ塩化ビニル製の非透湿フィルムを設け、試料への透湿を遮断する。この試料の透湿性樹脂層側の面（非透湿フィルム側）を擬似皮膚側に向けて配置し、温湿度センサーによって衣服内湿度の予備測定を開始する。非透湿フィルムにより

蒸れが発生し、湿度が95%に達した時点で非透湿フィルムを抜き取り、本測定を開始する。測定時間は2分間とし、湿度の値は2秒ごとに記録する。上記 H_s および H_0 は、いずれも本測定の測定時間中に得られる湿度の最小値とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

従来の透湿性防水布帛では、既述の通り、これにより製造した衣服を着用した際に、発汗して衣服内（人体側）の湿度が上昇し、不快な状態になった場合の対応については考慮されておらず、軽度の運動状態では快適性を保てるものであっても、発汗量が急増した場合には蒸れを感じて不快となる欠点を有していた。

【0013】

本発明者らは、こうした課題の解決手段として高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子（以下、単に「有機微粒子」ということがある）に着目した。これを透湿性防水布帛の人体側に付与することで、発汗量が増大した際に該粒子の吸湿が速やかに起こり、吸湿された水分が透湿性防水布帛の外側（人体の反対側）へ放出されるので、衣服内側の湿度（該布帛の人体側の湿度）を低減することができる。

【0014】

しかしながら、上記の有機微粒子を透湿性樹脂層の原料となる溶液中に分散させ、該溶液を布帛上に塗布・乾燥して透湿性樹脂層を形成させると、布帛間隙に該粒子が侵入し、その効果や布帛本来の機能が損なわれる場合もある。また、このような構成では、透湿性防水布帛の耐水度を高めることができない。さらに、有機微粒子が分散した透湿性樹脂溶液が布帛中に浸透し過ぎることで、該溶液が乾燥して形成された透湿性樹脂層から有機微粒子が突出し過ぎて、有機微粒子の脱落が生じたり、この脱落によって透湿性樹脂層に欠陥が生じるといったことも懸念される。

【0015】

ところで、既述の通り、従来から透湿性防水布帛においては、透湿性樹脂層保護のため、その表面に保護樹脂層を設けることが行われている。本発明者らはそこに着目し、透湿性樹脂層ではなく、その上に設ける表面保護樹脂中に上記の有

機微粒子を含有させた結果、布帛本来の機能を損なうことなく、該有機微粒子の奏する効果を有効に発揮させることが可能となり、本発明を完成するに至ったのである。なお、上記の有機微粒子は、衣服内側の湿度の低減のみならず、透湿性防水布帛表面の耐摩擦性向上にも寄与し得る。

【 0 0 1 6 】

本発明に用いられる布帛としては、具体的には、ポリエステル系合成繊維、ポリアミド系合成繊維、ポリアクリロニトリル系合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、木綿、ウールなどの天然繊維、から得られる織物、編物、不織布などが挙げられる。これらの布帛には、予め撥水处理を施しても良い。この処理は、透湿性樹脂層を形成するウレタン樹脂や、接着剤に用いるウレタン樹脂が布帛中に浸透する程度を調整するために行うものである。撥水剤としてはフッ素系、シリコン系などのものが使用できる。

【 0 0 1 7 】

このような布帛の少なくとも片面に無孔質のウレタン樹脂膜からなる透湿性樹脂層を形成する。無孔質のウレタン樹脂膜に用いられるウレタン樹脂は親水性のものであり、従来公知の透湿性ウレタン樹脂を用いることができる。この場合、親水性の一液型の樹脂でも、あるいはイソシアネートで硬化させる二液型の樹脂でも良く、特に限定されるものではない。二液型の場合に用いられる硬化用イソシアネートは、透湿性および耐候性の観点から、芳香族系のものよりも脂肪族系のものの方が好ましい。

【 0 0 1 8 】

例えば、上記一液型の樹脂としては、ポリエチレングリコール変性ウレタンを含むエーテル系ウレタン樹脂溶液などが挙げられ、より具体的には、ポリエチレングリコール、変性ポリエチレングリコール、エチレングリコールおよび4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリウレタン樹脂であって、該樹脂中のオキシエチレン基含有量が30～60質量%であり、鎖伸長剤であるエチレングリコールの含有量が5～15質量%であるポリウレタン樹脂の25～35質量%ジメチルホルムアミド溶液などを用いることができる。

【 0 0 1 9 】

なお、これらのウレタン樹脂中には、着色や各種性能を向上させる観点から、種々の添加剤、例えば酸化チタンなどを添加することも可能である。

【 0 0 2 0 】

上記のウレタン樹脂溶液を離型紙上に塗布・乾燥して無孔質のウレタン樹脂膜を得る。塗布方法は特に限定されず、離型紙上に均一な厚みで樹脂溶液を塗布できる方法であれば良い。具体的には、ナイフコーター、コンマコーター、ロールコーターなどを用いたコーティング方法が採用できる。乾燥方法も特に限定されず、例えばエアオーブンなどを用いて100～150℃程度で乾燥する方法などが用いられる。

【 0 0 2 1 】

ウレタン樹脂の塗布量の下限は、乾燥後のウレタン樹脂膜としての厚みが1 μ m以上、好ましくは3 μ m以上、さらに好ましくは5 μ m以上となるようにすることが推奨される。塗布量が上記範囲を下回ると、透湿性樹脂層として必要とされる耐水度を維持できない。他方、透湿性樹脂層が厚すぎると透湿性が低下するため、塗布量の上限は、上記厚みが30 μ m以下、好ましくは25 μ m以下、さらに好ましくは20 μ m以下となるようにすることが推奨される。

【 0 0 2 2 】

このように離型紙上で塗布・乾燥して得たウレタン樹脂膜上に、布帛とのラミネートの際に接着剤となるウレタン樹脂層を形成させる。この接着剤には、従来から透湿性防水布帛に採用されている二液硬化型ウレタン樹脂が使用できる。接着剤に用いる硬化用のイソシアネートとしては、透湿性保持の観点から芳香族系のものよりも脂肪族系のものの方が好ましい。

【 0 0 2 3 】

接着剤用のウレタン樹脂溶液としては、具体例としては、ポリエステルエーテル系のウレタン樹脂であって、オキシエチレン基含有量が20～30質量%であるポリウレタン樹脂のトルエン／メチルエチルケトン／ジメチルホルムアミド混合溶媒溶液（固形分40～60質量%）などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 4 】

離型紙上に形成させたウレタン樹脂膜上に接着剤を塗布する方法としては特に限定されず、例えばナイフコーター、コンマコーター、ロールコーターなどを用いてウレタン樹脂膜全面に塗布する方法や、グラビアロールを用いて点状に塗布する方法などが採用できる。

【0025】

上記接着剤を塗布した後、布帛と貼り合わせる。貼り合わせ方法としては、接着剤塗布後にそのまま布帛を重ね合わせ、その後乾燥するウェットラミネート法を用いても、あるいは接着剤を塗布後乾燥させ、その後に布帛を重ねて貼り合わせるドライラミネート法を用いても良い。この後離型紙から剥離して、無孔質のウレタン樹脂膜からなる透湿性樹脂層を形成させた布帛が得られる。なお、上記のラミネート法のほかに、直接布帛上に上記のウレタン樹脂溶液を塗布・乾燥させて、無孔質のウレタン樹脂膜からなる透湿性樹脂層を形成させることも可能である。

【0026】

次いで、上記透湿性樹脂層上に表面保護樹脂を塗布する。表面保護樹脂の主成分としては、良好な透湿性が必要とされるため、30℃、相対湿度90%での吸湿率が40%以上の親水性ウレタン樹脂でなければならない。このようなウレタン樹脂であればいわゆる一液型の樹脂であっても、イソシアネートで硬化させる二液型の樹脂であっても良く、特に限定されるものではない。本発明では上述した通り、有機微粒子を表面保護樹脂中に含有させることでその耐摩擦性の向上をも図ることとしているため、上記透湿性樹脂層に用いるものと同じウレタン樹脂などが使用可能である。

【0027】

表面保護樹脂中には、高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子を含有させる。この有機微粒子の原料となる「アクリロニトリル系架橋重合体」とは、少なくとも重合性ビニル基とニトリル基を有する化合物、具体的にはアクリロニトリルなどに、必要に応じて他の共重合単量体を加えた共重合単量体組成物を共重合したアクリロニトリル系重合体にヒドラジン系化合物処理により架橋構造を導入したもの、あるいは該共重合単量体組成物に、さらに架橋構造を形成する共

重合成分として2以上の重合性ビニル基を有する化合物を加え、これを共重合する段階で架橋構造を導入したものを意味する。上記の他の共重合単量体としてはハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、p-スチレンスルホン酸塩などのスルホン酸含有モノマーおよびその塩、アクリル酸などのカルボン酸含有モノマーおよびその塩、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどが使用できる。また、2以上の重合性ビニル基を有する化合物としては、ジビニルベンゼンやトリアリルイソシアヌレートなどが好ましく用いられる。この他、ヒドラジン系化合物としてはヒドラジン；水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン、ヒドラジンカーボネートなどのヒドラジン塩類；エチレンジアミン、硫酸グアジニン、塩酸グアジニン、硝酸グアジニン、リン酸グアジニン、メラミンなどのヒドラジン誘導体などが挙げられる。これらの他の共重合単量体、2以上の重合性ビニル基を有する化合物およびヒドラジン系化合物は夫々単独で、あるいは二種以上を同時に使用できる。

【0028】

このような特性を有する有機微粒子としては、例えば、アクリロニトリルを50質量%以上含有する共重合単量体組成物を共重合したアクリロニトリル系重合体にヒドラジン系化合物により架橋構造を導入したアクリロニトリル系架橋重合体、あるいはアクリロニトリルを50質量%以上含有し、さらに2以上の重合性ビニル基を有する化合物などを含有する共重合単量体組成物を共重合したアクリロニトリル系架橋重合体のニトリル基を加水分解により塩型カルボキシル基に化学変換せしめたものであって、該塩型カルボキシル基を1.0mmol/g含有するものなどが挙げられる。より具体的には、(a)アクリロニトリルを85質量%以上含有する共重合単量体組成物を共重合したアクリロニトリル系重合体に、窒素含有量の増加が1.0～15.0質量%となるようにヒドラジン系化合物処理により架橋構造を導入したアクリロニトリル系架橋重合体の残存しているニトリル基を加水分解により塩型カルボキシル基に化学変換せしめたものであって、該塩型カルボキシル基を1.0mmol/g以上有する有機微粒子、(b)アクリロニトリルを50質量%以上含有し、さらにジビニルベンゼンまたはトリア

リルイソシアヌレート、および他の共重合単量体を含有する共重合単量体組成物を共重合して架橋構造を導入したアクリロニトリル系架橋重合体のニトリル基を加水分解により塩型カルボキシル基に化学変換せしめたものであって、該塩型カルボキシル基を2.0 mmol/g以上含有する有機微粒子、などが挙げられる。

【0029】

なお、(a)の有機微粒子において「窒素含有量の増加」とは、原料となるアクリロニトリル系重合体中の窒素含有量(質量%)と、該樹脂にヒドラジン系化合物処理による架橋構造導入した後の窒素含有量(質量%)の差を意味する。この窒素含有量が上記範囲を下回ると、加水分解工程において有機微粒子が溶解し、塩型カルボキシル基を導入することができない。他方、上記範囲を超えるとニトリル基の1.0 mmol/g以上を塩型カルボキシル基に変換できない。また、アクリロニトリル系重合体にヒドラジン系化合物による架橋を導入する方法は、該架橋による窒素含有量の増加が1.0～15.0質量%となる手段である限り特に限定されないが、ヒドラジン系化合物濃度1～80質量%、温度50～120℃で0.2～10時間処理する手段が工業的に好ましい。

【0030】

上記有機微粒子の粒径は、透湿性防水布帛の手触りにざらざら感を生じさせないようにするため、平均で5 μm以下とすることが望ましい。なお、表面保護樹脂中にこのような粒径の有機微粒子を含有させるには、種々の方法を採用することができる。例えば、粉碎して上記の粒径とした有機微粒子を表面保護樹脂溶液に添加・分散する方法や、樹脂溶液中に粒径の大きなものを添加後、湿式分散する過程で微粒子とする方法などが挙げられる。また、有機微粒子は、表面保護樹脂の固形分100質量部中、5質量部以上、60質量部以下含有させることが好ましい。有機微粒子が上記下限を下回るとその効果が不十分となる。好ましくは10質量部以上が推奨される。他方、有機微粒子が上記上限を超えると、表面保護樹脂の強度が低下し、透湿性防水布帛の外観も悪化する。好ましくは50質量部以下が推奨される。

【0031】

こうして得られる有機微粒子含有表面保護樹脂溶液を、上記透湿性樹脂層上に塗布・乾燥して、本発明の透湿性防水布帛とする。塗布方法としては、例えばグラビアロールによる方法など従来公知のものが採用できる。塗布量は乾燥質量で $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが必要である。塗布量が上記範囲を下回ると表面保護樹脂による効果が十分に発揮されない。好ましくは 1 g/m^2 以上である。他方、塗布量が上記範囲を超えると布帛の風合いが硬化する。好ましくは 6 g/m^2 以下である。

【 0 0 3 2 】

本発明の透湿性防水布帛は、上記（１）式によって得られる ΔH が 3 % R H 以上、好ましくは 5 % R H 以上、さらに好ましくは 7 % 以上であることが推奨される。 ΔH の値が上記範囲を下回るものは、衣服内側（人体側）の湿度の低減効果を有しているとはいえず、本発明の目的を達成し得るものではない。

【 0 0 3 3 】

本発明の透湿性防水布帛に、さらに必要に応じてフッ素系、シリコン系などの撥水剤を用いて撥水处理を行い、加えてしわ取り、規格調整のための仕上セットを行って製品とする。また、本布帛に対し、風合い調整のためのペーパーカレンダー処理を行っても良い。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術的範囲に包含される。なお、以下に示す「%」および「部」は、特に断らない限り質量基準である。

【 0 0 3 5 】

本実施例での各測定・評価は次の方法により行った。

【 0 0 3 6 】

（Ａ）樹脂膜の吸湿率

ウレタン樹脂溶液をアプリケーターにより離型紙上に 0.09 mm の厚みで塗布し、 125°C で乾燥後剥離して、無孔質のウレタン樹脂膜を得る。これを 10

0℃で3時間減圧乾燥してその絶乾質量を測定後、30℃、相対湿度90%の雰囲気中に12時間放置した後の吸湿後質量を測定し、下記計算式によって算出する。

$$\text{吸湿率 (\%)} = \{ (\text{吸湿後質量} - \text{絶乾質量}) / \text{絶乾質量} \} \times 100$$

【0037】

(B) 表面保護樹脂中の高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子の粒径

防湿性防水布帛の表面を走査型電子顕微鏡（トプコン社製ABT-32）を用いて1000倍で写真撮影し、これから縦20μm、横20μm分の画像を選び、各微粒子の粒径を直接測定してその平均値を求める。

【0038】

(C) 透湿性防水布帛の透湿性

JIS L-1099 A-1法（塩化カルシウム法）およびB-1法（酢酸カリウム法）によって測定する。単位は24時間に換算して表示する。

【0039】

(D) 透湿性防水布帛の耐水度

JIS L-1092 A法およびB法により測定する。

【0040】

(E) 透湿性防水布帛表面の耐摩擦性評価

学振型試験機（大栄科学社製、学振型染色物摩擦堅牢度試験機）を用い、透湿性防水布帛表面に綿布を200gの荷重で100回擦過した後の表面状態を目視で観察し、下記の基準に従って評価する。

○：表面に全く傷がついていない。

△：表面に、わずかにこすれた傷が見える。

×：表面全体にはっきりと傷が見える。

【0041】

(F) ΔHの測定

上記の発汗シミュレーション装置を用いて、上記条件に従ってH_s、H₀を測定し、上記(1)式によって算出する。

【0042】

〔高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子の製造〕

アクリロニトリル450部、アクリル酸メチル40部、p-スチレンスルホン酸ソーダ15部および水1180部をオートクレーブに仕込み、重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイドを単量体全量に対して0.5%添加した後密閉し、次いで攪拌しながら150℃で20分間重合させ、反応終了後、攪拌を継続しながら約90℃まで冷却し、平均粒子径0.5 μ m（光散乱光度計で測定）の原料微粒子の水分散体を得た。この水分散体に浴中濃度が35%になるようにヒドラジンを加えて102℃で2.5時間架橋処理を行い、次いで浴中濃度が10%となるようにNaOHを加えて102℃で5時間加水分解処理を行った。これを流水中で透析、脱塩、乾燥して高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子を得た。この有機微粒子の窒素増加量は3.3%、塩型カルボキシル基4.3mmol/g、65%RHでの水分率は45%、平均粒子径は52 μ mであった。

【0043】

実施例

上記の有機微粒子を用いて、下記の組成の表面保護樹脂溶液を調製した；

ポリエチレングリコール変性ウレタンを含む

エーテル系ウレタン樹脂溶液（固形分29%）	100部
上記有機微粒子	11.6部
ジメチルホルムアミド	30部
トルエン	30部

始めに上記ウレタン樹脂溶液に有機微粒子を添加し、ジメチルホルムアミドを添加後ビーズミルで分散させ、有機微粒子の平均粒径を3 μ mとした。その後トルエンを加えて調製したウレタン樹脂溶液を、離型紙上に塗布・乾燥後剥離して得られた樹脂膜で測定した吸湿率は41%であり、非常に大きな吸湿性を有していた。

【0044】

次に、透湿性樹脂層を形成するためのウレタン樹脂溶液を調製した。その組成

は下記の通りである；

ポリエチレングリコール変性ウレタンを含む	
エーテル系ウレタン樹脂溶液（固形分 29 %）	100 部
メチルエチルケトン	65 部
白顔料	7 部

得られた樹脂溶液を離型紙上に厚みが 0.09 mm となるように塗布し、125℃で乾燥して無孔質のウレタン樹脂膜を得た。このウレタン樹脂膜上に下記組成の接着剤溶液を厚みが 0.10 mm となるように塗布し、125℃で乾燥した。その後ナイロンオックスフォードを重ねて貼り合わせ、熱プレスで温度 125℃、圧力 118 kPa（1.2 kgf/cm²）の条件で熱圧着した。

接着剤用ウレタン樹脂溶液組成

ポリエステルエーテル系ウレタン樹脂溶液（固形分 41 %）	100 部
トルエン	30 部
メチルエチルケトン	10 部
タケネートWD-725	
（武田薬品工業製親水基含有脂肪族系イソシアネート）	9 部
硬化触媒H1215（大日精化製）	0.5 部。

【0045】

このようにして得られた布帛の透湿性樹脂層上に、上記の表面保護樹脂溶液をグラビアロールを用いて塗布し、120℃で乾燥した。さらにこの表面保護樹脂側をアサヒガードAG5690（フッ素系撥水剤：旭硝子株式会社製）を用いて撥水处理を、次いで140℃で仕上げセットを行い、本発明の透湿性防水布帛を得た。この透湿性防水布帛について上記の各測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0046】

比較例 1

表面保護樹脂を塗布しない他は、実施例と同様にして透湿性防水布帛を得た。これを上記の各測定・評価に供した。結果を表1に示す。

【0047】

比較例 2

表面保護樹脂溶液中に上記有機微粒子を添加しない他は、実施例と同様にして透湿性防水布帛を得た。これを上記の各測定・評価に供した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

比較例 3

上記透湿性樹脂層を用いずに、直接布帛上に上記表面保護樹脂をグラビアロールを用いて塗布後乾燥して透湿性防水布帛を得た。これでは、布帛表面が完全に覆われていないため、耐水度が 0 k P a となり、実用性がない。

【 0 0 4 9 】

比較例 4

上記表面保護樹脂溶液においてビーズミル分散後にトルエンを添加しないものを透湿性樹脂層溶液とし、さらに表面保護樹脂を塗布しなかった他は、実施例と同様にして透湿性防水布帛を得た。この場合、耐水度が 1 9 . 6 k P a と低く、実用性がない。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

	表面保護樹脂 乾燥塗布量 (g/m ²)	耐水度 (kPa)	透湿度 (A-1法) (g/m ² ・24hr)	透湿度 (B-1法) (g/m ² ・24hr)	ΔH %RH	耐摩擦性
実施例	3.1	>196	3200	13300	3	○
比較例1	0	>196	3200	13000	—	△
比較例2	3.0	>196	2900	11500	0	△

【0051】

表1から次のように考察できる。

【0052】

実施例の透湿性防水布帛は、透湿性樹脂層上に表面保護樹脂を塗布しているに

もかわらず、該表面保護樹脂の無い比較例 1 の透湿性防水布帛と同程度の透湿度を有している。表面保護樹脂中に高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子を有しない比較例 2 の透湿性防水布帛では透湿度が低下していることから、実施例の透湿性防水布帛においては、表面保護樹脂を塗布することによる透湿性の低下を、上記有機微粒子が抑制していることが分かる。

【 0 0 5 3 】

また、実施例の透湿性防水布帛では ΔH の値が、比較例 2 の透湿性防水布帛のそれよりも大きい。よって、実施例の透湿性防水布帛から得られる衣服では、有機微粒子の効果により、発汗時に衣服内部（人体側）の湿度を低減し得る。なお、比較例 1 の透湿性防水布帛について、 ΔH の値がないのは、これにより測定した湿度が ΔH の算出の基準である H_0 となるからである。

【 0 0 5 4 】

さらに、実施例 1 の透湿性防水布帛では、有機微粒子による表面の耐摩擦性向上効果も確認できる。

【 0 0 5 5 】

この他、耐水度においても、実施例の透湿性防水布帛は、比較例 1 および 2 のものと変わらず良好である。

【 0 0 5 6 】

なお、表面保護樹脂のみを布帛上に塗布した比較例 3、透湿性樹脂層に有機微粒子を含有させ、表面保護樹脂を用いなかった比較例 4 の各透湿性防水布帛では、既述の通り、いずれも耐水度が低く、実用的なレベルではない。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

本発明では、布帛の表面に形成させた透湿性樹脂層上に、高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子を含有する表面保護樹脂を塗布する構成を採用することによって、優れた透湿性と耐水度を有すると共に、耐摩擦性も良好な透湿性防水布帛を提供することができた。このような透湿性防水布帛から得られる衣服は、上記の有機微粒子によって、発汗量の増大によって衣服内側（人体側）の湿度が上昇しても、これを低減できるといった優れた放汗処理能力を有する。また

、有機微粒子を表面保護樹脂中に分散させたことにより、布帛中へ該樹脂が浸透することがないため、有機微粒子が突出し過ぎる懸念もない。さらに有機微粒子が布帛中に侵入する恐れもないことから、その効果や布帛本来の機能も損なわれることはない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐水度と透湿性を有すると共に、表面の耐摩擦性が良好であり、さらに衣服とした場合に発汗によって衣服内側の湿度が上昇して不快な状態になった時の放汗処理能力に優れた透湿性防水布帛を提供する。

【解決手段】 布帛の片面に無孔質のウレタン樹脂膜からなる透湿性樹脂層を形成させた透湿性防水布帛において、

前記透湿性樹脂層上に、

30℃、相対湿度90%での吸湿率が40%以上の親水性ウレタン樹脂を主成分とし、高吸放湿性および吸湿発熱性を有する有機微粒子を含有する表面保護樹脂を乾燥質量で0.5～10g/m²塗布したものであることを特徴とする透湿性防水布帛である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 5 9 9 7 9
受付番号	5 0 0 0 1 5 2 4 6 0 8
書類名	特許願
担当官	佐藤 浩聡 7 6 6 4
作成日	平成 1 2 年 1 1 月 2 9 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003160
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
【氏名又は名称】	東洋紡績株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000184687
【住所又は居所】	石川県能美郡根上町浜町ヌ 1 6 7 番地
【氏名又は名称】	小松精練株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000004053
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
【氏名又は名称】	日本エクスラン工業株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100067828
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区中之島 2 丁目 2 番 2 号 ニチメ ンビル 三協国際特許事務所
【氏名又は名称】	小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】	100075409
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区中之島 2 丁目 2 番 2 号 ニチメ ンビル 三協国際特許事務所
【氏名又は名称】	植木 久一

特 2000-359979

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名 東洋紡績株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000184687]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	石川県能美郡根上町浜町ヌ167番地
氏 名	小松精練株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004053]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	日本エクスラン工業株式会社